

.03984099

DEVICE FOR PRODUCING FLUORITE EXCELLENT IN EXCIMER RESISTANCE

PUB. NO.: 04-349199 [JP 4349199 A]
PUBLISHED: December 03, 1992 (19921203)
INVENTOR(s): SATO EIJI
APPLICANT(s): NIKON CORP [000411] (A Japanese Company or Corporation), JP
(Japan)
APPL. NO.: 03-118451 [JP 91118451]
FILED: May 23, 1991 (19910523)

ABSTRACT

PURPOSE: To improve the excimer resistance of fluorite to be produced (the transmittance is not lowered or slightly lowered even if the fluorite is irradiated with an excimer laser beam for a long time).

CONSTITUTION: A crucible-lowering fluorite producing device (A) consists of a furnace main body 7 forming a furnace chamber 7a and a side-face heater 5 arranged in the furnace chamber, and a device (B) consists of a furnace main body 7, a heat insulating plate 10 for vertically dividing the furnace chamber into a high-temperature furnace chamber 7b and a low-temperature furnace chamber 7c, a first side-face heater 5b arranged in the high-temperature furnace chamber 7a and a second side-face heater 5c arranged in the low-temperature furnace chamber 7c. In both devices, a bottom heater 11 is provided at the lower part of the furnace chamber 7a or low-temperature furnace chamber 7c.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-349199

(43)公開日 平成4年(1992)12月3日

(51)Int.Cl.³

C30B 29/12
11/00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

Z 9151-4G

審査請求 未請求 請求項の数2(全7頁)

(21)出願番号 特願平3-118451

(22)出願日 平成3年(1991)5月23日

(71)出願人 000004112

株式会社ニコン

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号

(72)発明者 佐藤 栄治

神奈川県相模原市区麻溝台1丁目10番1号

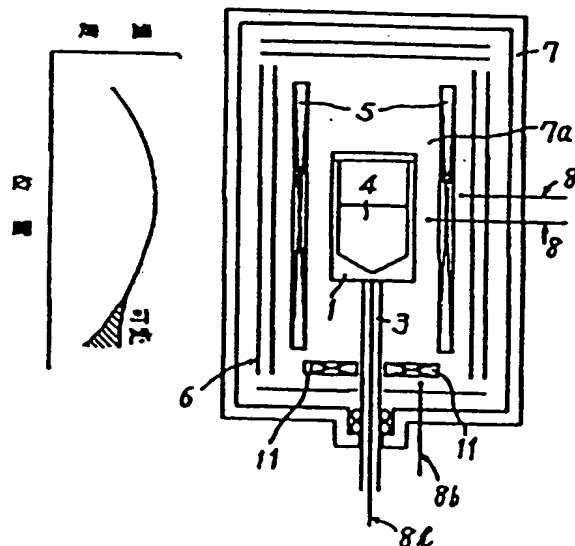
株式会社ニコン相模原製作所内

(54)【発明の名称】 耐エキシマ性に優れた蛍石の製造装置

(57)【要約】

【目的】製造される蛍石の耐エキシマ性(エキシマレーザ光を長時間照射しても、透過率の低下がないか又は少ない)を向上させる。

【構成】炉室(7a)を形成する炉本体(7)及び炉室内に配置された側面ヒータ(5)からなる、蛍石の「るつぼ降下法」製造装置(A)又は炉室を形成する炉本体(7)、該炉室を高温側炉室(7b)と低温側炉室(7c)とに鉛直方向に2室に分離する断熱板(10)、該高温側炉室(7a)内に配置された第1の側面ヒータ(5b)、及び該低温側炉室(7c)内に配置された第2の側面ヒータ(5c)からなる同装置(B)において、炉室(7a)又は低温側炉室(7c)の下部に底部ヒータ(11)を付加したことを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 炉室を形成する炉本体及び炉室内に配置された側面ヒータからなる、蛍石の「ろつば降下法」製造装置において、前記炉室の下部に底部ヒーターを付加したことを特徴とする装置。

【請求項2】 炉室を形成する炉本体、該炉室を高温側炉室と低温側炉室とに鉛直方向に2室に分離する断熱板、該高温側炉室内に配置された第1の側面ヒーター、及び該低温側炉室内に配置された第2の側面ヒーターからなる、蛍石の「ろつば降下法」製造装置において、前記低温側炉室の下部に底部ヒーターを付加したことを特徴とする装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐エキシマ性に優れた蛍石を製造することができる「ろつば降下法」製造装置に関するものである。本発明の製造装置により製造された蛍石は、エキシマレーザーステッパの光学系の外、例えば、レーザ発振装置、レーザCVD装置、レーザ核融合装置などの光学系に使用される構成要素、例えばレンズ、窓材、プリズムなどに有用である。

【0002】

【従来の技術】本発明は、上記利用分野のなかでも、主としてエキシマレーザーステッパの光学系用蛍石の製造装置に関するものである。近年、ウエハ上に集積回路パターンを描画するリソグラフィ技術が急速に発展している。集積回路の高集積化の要求は高まるばかりであり、その実現のためにはステッパ投影レンズの解像力を上げてやる必要がある。投影レンズの解像力は、使用する光の波長と、投影レンズのNA（開口数）とに支配され、解像力を上げるためには、使用する光の波長をより短くし、投影レンズのNAをより大きく（大口径化）してやればよい。

【0003】ステッパに使用する波長は、すでにg線（波長436nm）、i線（波長365nm）と進んできており、現在はi線ステッパの全盛である。この波長域までは、光学系に光学ガラスを使用することが可能であったが、さらに波長の短いKrFエキシマレーザ光（波長248nm）、ArFエキシマレーザ光（波長193nm）などになると、光学系に光学ガラスを使用するのはその透過率からいってもはや不可能である。

【0004】このため、エキシマレーザーステッパの光学系には石英ガラス又は蛍石（フッ化カルシウムCaF₂の結晶）を使用するのが一般的となっている。しかし、蛍石と言えどもエキシマレーザのような光子エネルギーの高い光を長時間照射すると、その透過率が低下していき、熱吸収によるレンズ自体の温度上昇が原因となって、ステッパ投影レンズの解像力が低下する。これは、レーザ照射によってたたき出された電子が、結

2

晶中の格子欠陥、主にフッ素イオンが欠如して正に帯電している部分に捕獲され着色中心を生じるためである。このような結果に至らない性質が「耐エキシマ性」と呼ばれる。近年、この「耐エキシマ性」が蛍石に対し強く求められている。である。

【0005】従来、蛍石は、「ろつば降下法（ブリッジマン法又はストックバーガー法と呼ばれる）」で製造されており、その製造装置（炉）は、「ろつば降下法」製造装置と呼ばれる。この装置には、図4に示す1室タイプ及び図5に示す2室タイプ（米国特許第2,214,976参照）がある。

【0006】第4図は、1室タイプの蛍石製造装置の一例を示す概略垂直断面図である。この装置（炉）は、主として、炉室（7a）を形成する炉本体（7）と炉室内に配置されたグラファイト製の側面ヒータ（5）とからなる。炉本体（7）は、一般に水冷されたステンレス製缶体からなる。缶体は二重円筒形であり、内部を水が循環できる構造のものが多い。炉本体（7）の底を貫いて、ろつば支持棒（3）の上部が炉室（7a）に存在する。この支持棒（3）の上端に「ろつば（1）」が取り付けられる。

【0007】紫外ないし真空紫外域に使用される蛍石の場合、原料に天然蛍石をそのまま使うことは稀で、化学合成で作られた高純度原料を使用するのが一般的である。原料は粉末の形で使用してもよいが、嵩比重の関係から熔融したときの目減りが激しいので、カレットを使用するのが一般的である。カレットは、上記の高純度原料粉末を一度熔融して得られた塊を粉砕して得られる。炉の中に原料（PbF₂などの微量のフッ素化剤を添加する）を充填した「ろつば（1）」を置き、炉内を10⁻¹～10⁻⁴Torr程度の真空中に保つ。次に炉温を蛍石の融点以上、通常1390～1450℃にまで上げ原料を熔融する。炉温の変動を極力防止するため、ヒーター（5）の出力制御は定電力制御か、又は高精度なPID制御にする。このとき、炉の中心線に沿った温度分布は、図4左側に示す通り、緩やかな山型となる。結晶成長させるときは、0.1～5mm/Hぐらいの速度で「ろつば（1）」を降下させ（場合によっては回転させながら降下させる）。「ろつば（1）」の下部の方から結晶化させていく。融液最上端まで結晶化したところで結晶成長は終了し、そのまま炉内で結晶（インゴットと呼ぶ）が割れないように簡単な除冷を行う。炉温が常温まで下がったところで、インゴットを炉から取り出す。このままでは残留歪が大きいので、アニールを行って除歪する。得られた蛍石は、この後、目的の製品別に適当な大きさに加工される。なお、炉内の温度分布を調整可能にするため、図5に示す2室タイプが開発された。1室タイプでは炉の中心線に沿った温度分布は、図4左側に示す1つ山型である。それに対して、2室タイプでは、温度分布は、図5左側に示す2つ山型である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従来の「るつぽ降下法」製造装置は、製造された蛍石が耐エキシマ性において十分ではないと言う問題点があった。本発明の目的は、耐エキシマ性に優れた蛍石を製造できる「るつぽ降下法」製造装置（炉）を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】そのため、本発明は、第一に、炉室を形成する炉本体及び炉室内に配置された側面ヒータからなる、蛍石の「るつぽ降下法」製造装置において、前記炉室の下部に底部ヒーターを付加したことを特徴とする装置（請求項1の発明）を提供する。

【0010】また、第二に、炉室を形成する炉本体、該炉室を高温側炉室と低温側炉室とに鉛直方向に2室に分離する断熱板、該高温側炉室内に配置された第1の側面ヒーター、及び該低温側炉室内に配置された第2の側面ヒーターからなる、蛍石の「るつぽ降下法」製造装置において、前記高温側炉室の下部に底部ヒーターを付加したことを特徴とする装置（請求項2の発明）を提供する。

【0011】

【作用】耐エキシマ性は、結晶の完全性を高くすれば、向上する。完全性を高くする、つまり、格子欠陥を減らすためには、まず結晶成長速度を遅くすることが必要であり、るつぽの降下速度を通常の降下速度の $1/2 \sim 1/3$ にする。また、融液から生成する結晶と融液との界面の法線方向の温度勾配を大きくとり、界面を明瞭にしてやる必要がある。図4に示した製造装置（1室タイプ）では一般的に温度勾配は決まってしまうが、図5の製造装置のように、高温側炉室と低温側炉室が断熱板をはさんで鉛直方向に2室に接して置かれたような製造装置（2室タイプ）では、この温度勾配をある程度自由に設定することが可能である。しかし、図4の製造装置においても、図5の製造装置においても、炉室の下部にヒーターがないため、結晶成長中、結晶インゴットから炉下方への放熱が大きくなり、そのため結晶成長しながらインゴット内に大きな温度勾配が生じ、応力が発生する。このため、インゴット内では、発生する応力を緩和しようと多数の転位が生じ、結果として、格子欠陥が多くなって結晶の完全性が低下してしまう。従来、炉出ししてから、二次的にインゴットのアニールを行なうことが実行されているが、これは、あくまでマクロ的な応力解除いわゆる歪とりが目的であり、ミクロ的に結晶の完全性を向上させるには、限界があった。

【0012】それに対して、本発明では、炉室の下部に底部ヒーターを設けてあるので、結晶成長するときインゴット内に大きな温度勾配が生ぜず、そのため内部に応力が発生しない。このことから、結晶中に結晶欠陥が少なくなり、耐エキシマ性が向上する。以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれに限

られるものではない。

【0013】

【実施例1】・・・請求項1の発明の一例

図1は、本実施例にかかる製造装置（1室タイプ）の概略断面図である。この装置は、図4と同じく主として、炉室（7a）を形成する炉本体（7）と炉室内に配置されたグラファイト製の側面ヒーター（5）とからなる。炉本体（7）は、一般に水冷されたステンレス製缶体からなる。缶体は二重円筒形であり、内部を水が循環できる構造を有する。炉本体（7）の底を貫いて、るつぽ支持棒（3）の上部が炉室（7a）に存在する。この支持棒（3）の先端に「るつぽ（1）」が取り付けられる。炉本体（7）の内側には、断熱断板（6）例えば、研磨されたモリブデン板が配置されており、熱損失を減らすとともに炉本体（7）を高熱から守っている。

【0014】この装置では、本発明の特徴である底部ヒーター（11）が、炉室（7a）の下部に取り付けられている。底部ヒーター（11）は当然のことながら、側面ヒーター（5）とは独立に制御される。

【0015】

【実施例2】・・・請求項2の発明の一例

図2は、本実施例にかかる製造装置（2室タイプ）の概略断面図である。この装置は、図5と同じく主として、炉室を形成する炉本体（7）、該炉室を高温側炉室（7b）と低温側炉室（7c）とに鉛直方向に2室に分離する断熱板（10）、該高温側炉室内に配置された第1の側面ヒーター（5b）、及び該低温側炉室内に配置された第2の側面ヒーター（5c）からなる。炉本体（7）は一般に水冷されたステンレス製缶体からなる。缶体は二重円筒形であり、内部を水が循環できる構造を有する。炉本体（7）の底を貫いて、るつぽ支持棒（3）の上部が炉室（7b）に存在する。この支持棒（3）の先端に「るつぽ（1）」が取り付けられる。断熱板（10）は、一般にはグラファイトで作られるが、場合により、研磨したモリブデン板も断熱板として使用される。

【0016】本装置では、本発明の特徴である底部ヒーター（11）が、低温側炉室（7c）の下部に取り付けられている。底部ヒーター（11）、第1の側面ヒーター（5b）及び第2の側面ヒーター（5c）は、当然のことながら、独立に制御される。

【0017】

【実施例3】・・・請求項2の発明の別の例

図3は、本実施例にかかる製造装置（2室タイプ）の概略断面図である。本装置は、実施例2（図2）と同じであるが、高温側炉室（7b）の上部に、天端ヒーター（9）とその上に熱電対（8a）が取り付けられている点だけが相違する。

【0018】第1の側面ヒーター（5b）、第2の側面ヒーター（5c）、天端ヒーター（9）及び底部ヒータ

ー(11)は、当然のことながら、それぞれ独立に制御される。原料を満たした「るつぼ(1)」を、最初に高温側炉室(7b)の中にセットし、全部のヒーターに通電することにより真空中で原料を熔融する。純粋なフッ化カルシウムの融点は1373℃であり、熱電対(8c)の表示温度をそれよりやや低めの1350~1360℃になるように高温側炉室(7b)と低温側炉室(7c)の温度を調節する。融点1373℃を高温側炉室内にもっていくのは、低温側炉室内にもっていくと融点1373℃の等温線(等温面)、すなわち、結晶~融液界面の形状が下に凸になってしまうからである。通常、高温側炉室(7b)の温度(熱電対8dの表示値)は融点より50℃ほど高めに、低温側炉室(7c)の温度(熱電対8eの表示値)は融点より50~100℃ほど低めになるように調節する。このとき高温側炉室(7b)において、第1の側面ヒーター(5b)と天端ヒーター(9)の出力バランスの最適化をはかる(実際には熱電対(8f、8a)の温度設定によりバランスの最適化を行う)ことにより、るつぼ(1)内の結晶融液(4)中にわずかながら上に凸の温度分布を作ることができる。この温度分布により、蛍石の単結晶化をより確実にすることができる。

【0019】そして、低温側炉室(7c)においては、第2の側面ヒーター(5c)と底部ヒーター(11)の出力バランスの最適化をはかる(実際には熱電対8g、8bの温度設定によりバランスの最適化を行う)ことにより、図3左側に示すような鉛直方向に均一な温度勾配をつくることができる。原料熔融後、一定時間保持した後、このような温度分布をもつ炉の中で、支持棒(3)を下げることにより、るつぼ(1)を降下させ(場合によっては回転させながら降下させる)、結晶成長させる。

【0020】本実施例の装置では、底部ヒーター(11)があるので、低温側炉室(7b)を均一な温度に保つことができ、その結果、結晶成長中にインゴット内に発生する応力を小さくでき、結晶の完全性が向上し、目的物である耐エキシマ性の優れた蛍石を製造することができる。さて、本実施例においては、天端ヒーター(9)及び底部ヒーター(11)が存在することで、さらに次のような応用も可能である。

【0021】アニールは通常1000℃程度の温度で、ステンレス容器内でフッ素雰囲気中か又は真空中で行うのが一般的である。しかし、耐エキシマ性の向上を目的に、結晶の完全性をより向上させるためには、さらに高温の1200~1300℃ぐらいまで熱的に励起させてアニールすることが好ましい。この温度域の場合、ステンレス容器では、ステンレス自体の耐熱性の問題から、アニールが不可能である。また、結晶成長完了後、インゴットを結晶製造装置の外に出すと、その瞬間からインゴット表面に酸素が吸着したり、金属不純物が付着した

りして、次のアニール工程で、にがりを生じたり着色したりする。

【0022】このため、結晶成長完了後、そのまま結晶の製造装置内で1200~1300℃のアニール工程に移行するのが好ましい。ところが、図4、図5のごとき従来の製造装置では、炉室内の温度分布を均一にすることは不可能である。しかし、本発明の実施例3(図3)のごとく、天端ヒーター(9)及び底部ヒーター(11)を付加した製造装置であれば、結晶成長完了後、第1の側面ヒーター(5b)、第2の側面ヒーター(5c)、天端ヒーター(9)及び底部ヒーター(11)の出力バランスを最適化することにより、温度分布が均一な炉室内で、そのまま、1200~1300℃の高温でアニールすることができる。この高温アニールを付加した結果、蛍石の耐エキシマ性は更に向上した。

【0023】

【発明の効果】本発明によれば、底部ヒーターを設けたことで、1室タイプの装置では炉室の下半分を、2室タイプの装置では低温側炉室を均一な温度に保つことができ、結晶成長中にインゴット内に発生する応力を小さくすることができる。その結果、耐エキシマ性の十分に高い蛍石を製造することが可能になった。

【0024】従って、本発明の装置で製造される蛍石は、エキシマレーザーステッパの光学系を構成する素材として、極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】は、本発明の実施例1にかかる製造装置の概略垂直断面図である。左側に装置(炉)の鉛直方向の中心線に沿った炉室温度分布を付加してある。

【図2】は、本発明の実施例2にかかる製造装置の概略垂直断面図である。左側に装置(炉)の鉛直方向の中心線に沿った炉室温度分布を付加してある。

【図3】は、本発明の実施例3にかかる製造装置の概略垂直断面図である。左側に装置(炉)の鉛直方向の中心線に沿った炉室温度分布を付加してある。

【図4】は、従来の1室タイプの製造装置の概略垂直断面図である。左側に装置(炉)の鉛直方向の中心線に沿った炉室温度分布を付加してある。

【図5】は、従来の2室タイプの製造装置の概略垂直断面図である。左側に装置(炉)の鉛直方向の中心線に沿った炉室温度分布を付加してある。

【主要部分の符号の説明】

3・・・るつぼ支持棒	1・・・るつぼ
5・・・側面ヒーター	2・・・るつぼのフタ
5b・・・第1の側面ヒーター	4・・・原料融液
5c・・・第2の側面ヒーター	6・・・熱遮断板

(5)

特開平4-349199

7 炉本体

7 a 炉室

7 b 高温側炉室

7 c 低温側炉室

8 . 8 a ~ 8 h 熱電対 (温度計の一部)

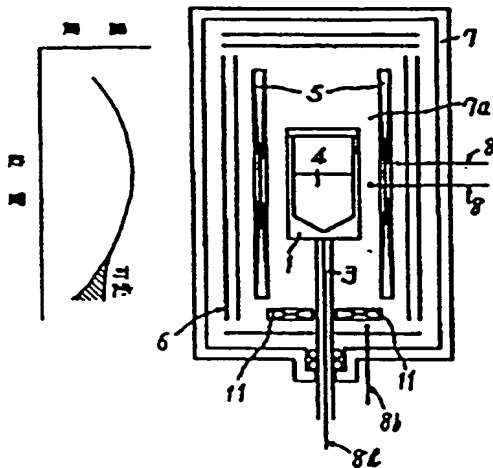
9 天端ヒーター

10 断熱板

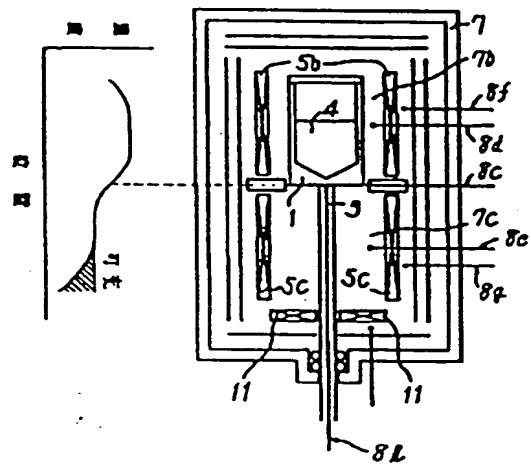
11 底部ヒーター

以上

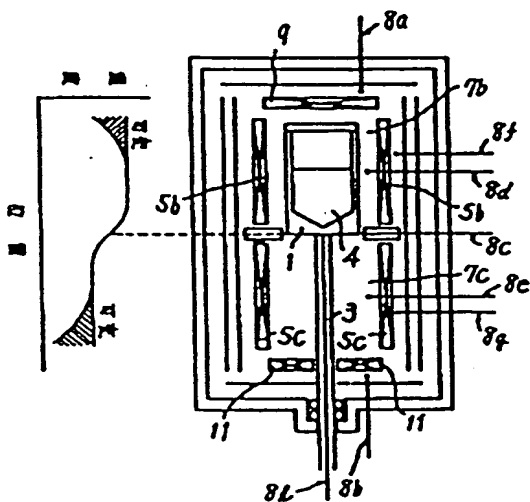
【図1】



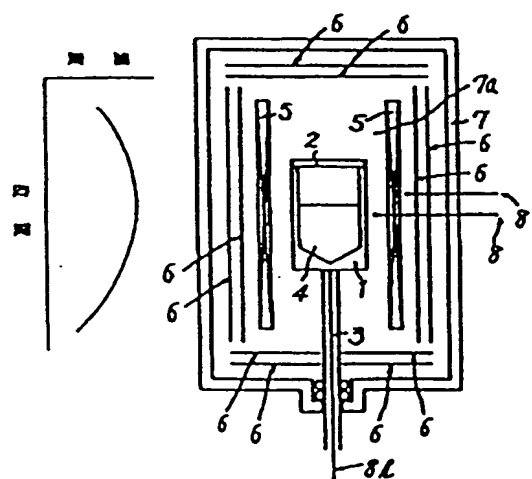
【図2】



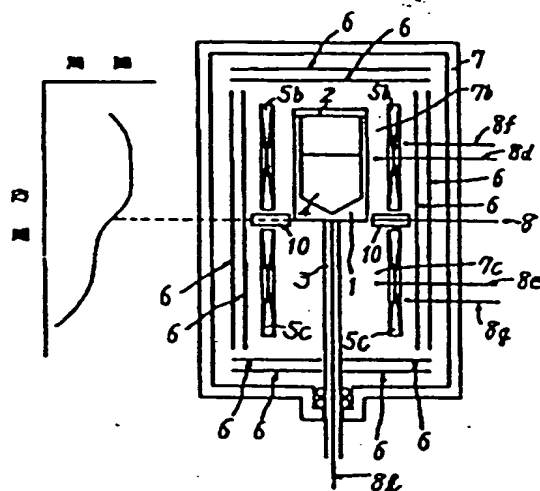
【図3】



【図4】



【図5】



【手続補正書】

【提出日】平成3年6月6日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正内容】

【0004】このため、エキシマレーザーステップの光学系には石英ガラス又は蛍石（フッ化カルシウム CaF_2 ）の結晶）を使用するのが一般的となっている。しかし、蛍石と云えどもエキシマレーザのような光子エネルギーの高い光を長時間照射すると、その透過率が低下していき、熱吸収によるレンズ自体の温度上昇が原因となって、ステッパー投影レンズの解像力が低下する。これは、レーザ照射によってたたき出された電子が、結晶中の格子欠陥、主にフッ素イオンが欠如して正に帯電している部分に捕獲され着色中心を生じるためである。このような結果に至らない性質が「耐エキシマ性」と呼ばれる。近年、この「耐エキシマ性」が蛍石に対し強く求められている。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】素外ないし真空素外域に使用される蛍石の場合、原料に天然蛍石をそのまま使うことは稀で、化学合成で作られた高純度原料を使用するのが一般的である。原料は粉末の形で使用してもよいが、嵩比重の関係から熔融したときの目減りが激しいので、カレットを使

用するのが一般的である。カレットは、上記の高純度原料粉末を一度熔融して得られた塊を粉砕して得られる。炉の中に原料（ PbF_2 などの微量のフッ素化剤を添加する）を充填した「ろつぼ（1）」を置き、炉内を $10^{-1} \sim 10^{-4} \text{ Torr}$ 程度の真空に保つ。次に炉温を蛍石の融点以上、通常 $1390 \sim 1450^\circ\text{C}$ にまで上げ原料を熔融する。炉温の変動を極力防止するため、ヒーター（5）の出力制御は定電力制御か、又は高精度なPID制御にする。このとき、炉の中心線に沿った温度分布は、図4左側に示す通り、緩やかな山型となる。結晶成長させるときは、 $0.1 \sim 5 \text{ mm/H}$ くらいの速度で「ろつぼ（1）」を降下させ（場合によっては回転させながら降下させる）、「ろつぼ（1）」の下部の方から結晶化させていく。融液最上端まで結晶化したところで結晶成長は終了し、そのまま炉内で結晶（インゴットと呼ぶ）が割れないように簡単な除冷を行う。炉温が常温まで下がったところで、インゴットを炉から取り出す。このままでは残留歪が大きいので、アニールを行って除歪する。得られた蛍石は、この後、目的の製品別に適当な大きさに加工される。なお、炉内の温度分布を調整可能にするため、図5に示す2室タイプが開発された。1室タイプでは炉の中心線に沿った温度分布は、図4左側に示す1つ山型である。それに対して、2室タイプでは、温度分布は、図5左側に示す2つ山型である。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】本装置では、本発明の特徴である底部ヒーター(11)が、低温側炉室(7c)の下部に取り付けられている。底部ヒーター(11)、第1の側面ヒーター(5b)及び第2の側面ヒーター(5c)は、当然のことながら、独立に制御される。

【手続補正4】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図2

【補正方法】変更

【補正内容】

【図2】

